

(19)



(11)

**EP 4 189 162 B1**

(12)

**FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:  
**07.08.2024 Bulletin 2024/32**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):  
**D21H 17/34 (2006.01) D21H 21/10 (2006.01)**  
**D21H 21/52 (2006.01)**

(21) Numéro de dépôt: **21743222.8**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):  
**D21H 21/10; D21H 17/34; D21H 21/52**

(22) Date de dépôt: **24.06.2021**

(86) Numéro de dépôt international:  
**PCT/FR2021/051158**

(87) Numéro de publication internationale:  
**WO 2022/023631 (03.02.2022 Gazette 2022/05)**

(54) **PROCEDE DE FABRICATION DE PAPIER ET DE CARTON**

HERSTELLUNGSVERFAHREN EINES PAPIER UND KARTON

MANUFACTURING PROCESS OF A PAPER AND CARDBOARD

(84) Etats contractants désignés:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorité: **30.07.2020 FR 2008078**

(43) Date de publication de la demande:  
**07.06.2023 Bulletin 2023/23**

(73) Titulaire: **SNF Group**  
**42160 Andrézieux-Bouthéon (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **FAUCHER, Gatien**  
**42160 ANDREZIEUX-BOUTHEON (FR)**  
• **FOUGEROUSE, Damien**  
**42160 ANDREZIEUX-BOUTHEON (FR)**

(74) Mandataire: **Cabinet Laurent & Charras**  
**Le Contemporain**  
**50 Chemin de la Bruyère**  
**69574 Dardilly Cedex (FR)**

(56) Documents cités:  
**WO-A1-2012/017172 WO-A2-2006/071175**

**EP 4 189 162 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

**Description****Domaine de l'invention**

5 **[0001]** La présente invention concerne un procédé pour la fabrication de papier et de carton présentant des propriétés de rétention totale, de rétention de charges et d'égouttage améliorées, et/ou des caractéristiques mécaniques supérieures du papier/carton. Plus précisément, l'invention a pour objet un procédé de fabrication impliquant la préparation préalable d'une solution mère d'au moins un polymère hydrosoluble aux propriétés de dissolution spécifique avant son ajout à la suspension fibreuse.

10 **[0002]** La présente invention a également pour objet les papiers et cartons obtenus par ce procédé.

**Etat antérieur de la technique**

15 **[0003]** La mise en oeuvre de systèmes de rétention et d'égouttage est bien connue dans les procédés de fabrication de papier.

**[0004]** Par propriétés de rétention, on entend la capacité à retenir les matières en suspension de la pâte à papier (fibres, charges (carbonate de calcium, oxyde de titane...), ...) sur la toile de formation, donc dans le matelas fibreux qui constituera la feuille finale. Le mode d'action des agents de rétention est basé sur la floculation de ces matières en suspension dans l'eau. En effet, les floes formés sont plus facilement retenus sur la toile de formation.

20 **[0005]** La rétention de charges consiste à retenir spécifiquement les charges (espèces minérales de faible taille présentant peu d'affinités avec la cellulose). L'amélioration significative de la rétention des charges engendre une clarification des eaux blanches en retenant les charges dans la feuille de papier ainsi qu'en augmentant son grammage. Cela donne également la possibilité de substituer une partie des fibres (composant le plus onéreux dans la composition du papier) par des charges (coûts moins élevés) pour réduire les coûts de fabrication du papier.

25 **[0006]** En ce qui concerne les propriétés d'égouttage (ou drainage), il s'agit de la capacité du matelas fibreux à évacuer ou drainer le maximum d'eau afin que la feuille sèche le plus rapidement possible, notamment lors de sa fabrication.

**[0007]** Ces deux propriétés (rétention et drainage) sont intimement liées, l'une dépendant de l'autre. Il s'agit alors de trouver le meilleur compromis entre la rétention et l'égouttage. De manière générale, l'homme du métier fait référence à un agent de rétention et d'égouttage car ce sont les mêmes types de produits qui permettent de moduler ces deux propriétés.

30 **[0008]** Tous les systèmes de rétention et d'égouttage connus dans l'art antérieur sont caractérisés par le fait qu'ils ont pour agent principal de rétention des polymères hydrosolubles de haut poids moléculaire, supérieur à 1 million g/mol, généralement supérieur à 3 millions g/mol, appelés floculants. Ils sont généralement cationiques et ont la particularité, en raison de leur haut poids moléculaire, de pouvoir se présenter sous forme d'émulsion (inverse), de suspension huileuse (émulsion inverse distillée), de microémulsion ou de poudre. Ces polymères sont généralement introduits à hauteur de 50 à 800 g/t de polymère sec par rapport au papier sec.

**[0009]** Les points d'introduction de ces agents dans le procédé papetier sont généralement situés dans le circuit court, c'est-à-dire après la pompe de mélange (ou « fan pump »), et donc en pâte diluée (ou « thin stock ») dont la concentration est le plus souvent inférieure à 1 %, plus généralement comprise entre 0,5 et 1,2 %, en poids de matière sèche.

40 **[0010]** Quelle que soit la forme physique du polymère hydrosoluble (poudre, émulsion, suspension huileuse), il est nécessaire de préparer au préalable une solution mère (aqueuse) de polymère hydrosoluble pour son injection dans le procédé papetier. Cependant, la viscosité maximale de cette solution mère ne peut être atteinte qu'après plusieurs minutes, voire dizaines de minutes, ce qui implique un temps de résidence prolongé du polymère hydrosoluble dans l'unité de préparation de la solution mère, avec un volume de cuve de préparation de maturation élevé et donc une emprise au sol importante au sein de la papeterie.

45 **[0011]** WO 2006/071175 décrit une composition et son utilisation dans la fabrication du papier. Cette composition comprend un polymère et un composé hydrocarboné (huile, graisse ou cire). Lors de la fabrication du papier, elle peut être ajoutée dans une suspension de fibres directement ou après avoir été émulsifiée. Elle n'est pas utilisée pour former une solution aqueuse avant son addition dans une suspension de fibres. Elle peut aussi être appliquée sur la feuille de papier.

**[0012]** Outre les agents de rétention et d'égouttage, les procédés papetiers peuvent également impliquer des agents de résistance de la feuille, à l'état sec et/ou à l'état humide.

55 **[0013]** Certains agents de résistance à sec sont des polymères hydrosolubles de poids moléculaire moyen d'au moins 750 000 Dalton, et peuvent se présenter sous forme de poudre ou d'émulsion inverse. De ce fait, ces produits présentent les mêmes inconvénients au regard de leur temps de préparation. Ceci est d'autant plus vrai que les dosages d'additifs introduits dans la pâte à papier sont de l'ordre de 500 à 5000 g/t de matière sèche (en général fibres cellulosiques + charges). La rapidité de dissolution de ces polymères est donc un facteur primordial pour réduire l'emprise au sol des unités de préparation.

## Exposé de l'invention

**[0014]** De manière inattendue, la Demanderesse a découvert qu'un procédé papetier mettant en oeuvre une solution aqueuse **A** contenant au moins un polymère hydrosoluble **P** à une concentration en poids **C** comprise entre 0,1 et 0,5 % en poids, permet d'atteindre des performances d'égouttage, de rétention de fibres et de fines, de rétention de charge, ou de caractéristiques mécaniques du papier/carton améliorées par rapport aux autres formes de produits au terme de deux minutes, ou moins, de préparation à 25°C, ce qui implique que le temps de dissolution du polymère **P** est réduit. Le polymère **P** a un facteur  $F_{(C)} > 4$ , avec  $F_{(C)} = \Delta_{600}/C$ ,  $\Delta_{600}$  étant la pente pour atteindre 90 % de la viscosité développée à 600 secondes, obtenue à partir de la courbe de viscosité de la solution aqueuse **A** en fonction du temps, à la concentration donnée **C**.

**[0015]** Ainsi, le temps de résidence du polymère **P** dans l'unité de préparation de la solution aqueuse **A** est plus court, avec un volume de cuve de préparation de maturation plus faible et donc une empreinte au sol réduite au sein de la papeterie.

**[0016]** Plus précisément, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'une feuille de papier ou de carton, comprenant l'ajout d'un polymère hydrosoluble **P**, de poids moléculaire moyen en poids supérieur à 750 000 Dalton, à une suspension fibreuse à raison de 100 à 5000 g.t<sup>-1</sup> de matière sèche, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

- Préparer une solution aqueuse **A** contenant au moins un polymère hydrosoluble **P** à une concentration en poids **C** comprise entre 0,1 et 0,5 % en poids, ledit polymère **P** ayant un facteur  $F_{(C)} > 4$  (strictement supérieur à 4), avec  $F_{(C)} = \Delta_{600}/C$ ,  $\Delta_{600}$  étant la pente pour atteindre 90 % de la viscosité développée par la solution aqueuse **A** à 600 secondes à 25°C, obtenue à partir de la courbe de viscosité de la solution aqueuse **A** en fonction du temps, à la concentration donnée **C**, à 25°C,

le polymère **P** étant, préalablement à la formation de la solution aqueuse **A**, sous forme d'une suspension huileuse anhydre contenant entre 20 et 60 % en poids de polymère **P** sous forme de particules de diamètre moyen en nombre compris entre 0,1 µm et moins de 300 µm, la viscosité de la solution **A** au cours du temps étant déterminée à 25°C à l'aide d'un viscosimètre équipé d'une géométrie hélicoïdale,

- Ajouter la solution aqueuse **A** à la suspension fibreuse, en un ou plusieurs points d'injection,
- former une feuille de papier ou de carton.

**[0017]** De manière générale, le viscosimètre équipé d'une géométrie hélicoïdale fonctionne sur la base d'un moteur à pallier à air entraînant une géométrie permettant des tests à cisaillement contrôlé ou à contrainte de cisaillement contrôlée.

**[0018]** Dans la suite de la description et dans les revendications, tous les dosages de polymère exprimés en g.t<sup>-1</sup> ou kg.t<sup>-1</sup> sont donnés en poids de polymère actif par tonne de matière sèche. La matière sèche correspond à l'extrait sec obtenu après évaporation de l'eau de la suspension fibreuse utilisée dans un procédé de fabrication d'une feuille de papier ou de carton. La matière sèche est généralement à base de fibres cellulosiques et de charges, avantageusement constituée de fibres cellulosiques et de charges. Le terme « fibres cellulosiques » englobe toute entité cellulosique, incluant les fibres, les fines, les microfibrilles ou les nanofibrilles.

**[0019]** Le terme « polymère », désigne aussi bien les homopolymères que les copolymères.

**[0020]** Tel qu'utilisé ici, le terme "polymère hydrosoluble" désigne un polymère qui donne une solution aqueuse sans particule insoluble lorsqu'il est dissous sous agitation pendant 4 heures à 25°C et avec une concentration de 20 g.L<sup>-1</sup> dans l'eau.

**[0021]** Selon la présente invention, le "poids moléculaire moyen en poids " du polymère hydrosoluble est déterminé par mesure de la viscosité intrinsèque. La viscosité intrinsèque peut être mesurée par des méthodes connues de l'homme du métier et peut notamment être calculée à partir des valeurs de viscosité réduite pour différentes concentrations par une méthode graphique consistant à tracer les valeurs de viscosité réduite (sur l'axe des ordonnées) en fonction des concentrations (sur l'axe des abscisses) et en extrapolant la courbe à une concentration nulle. La valeur de viscosité intrinsèque est lue sur l'axe des ordonnées ou à l'aide de la méthode des moindres carrés. Ensuite, le poids moléculaire moyen en poids peut être déterminé par la célèbre équation de Mark-Houwink :

$$[\eta] = K M^\alpha$$

où  $[\eta]$  représente la viscosité intrinsèque du polymère déterminée par la méthode de mesure de la viscosité en solution,

K représente une constante empirique,  
M représente le poids moléculaire du polymère,  
 $\alpha$  représente le coefficient de Mark-Houwink,  
 $\alpha$  et K dépendant du système particulier polymère-solvant

5

**[0022]** Par "suspension fibreuse", on entend la pâte épaisse ou la pâte diluée qui sont à base d'eau et de fibres cellulosiques et de charges. La pâte épaisse (Thick Stock), ayant une concentration en poids en matière sèche supérieure à 1 %, voire supérieure à 3 %, est en amont de la pompe de mélange (« fan-pump »). La pâte diluée (« thin stock »), ayant une concentration en poids en matière sèche généralement inférieure à 1 %, est située en aval de la pompe de mélange.

10

**[0023]** La solution aqueuse **A** de polymère **P** peut aussi être dénommée solution mère de polymère **P**. Avant son ajout à la suspension fibreuse, cette solution **A**, filtrée à 300  $\mu\text{m}$ , ne présente aucune trace de polymère **P** non dissous.

**[0024]** La viscosité de la solution **A** au cours du temps est déterminée, dans l'eau à 25°C, à l'aide d'un viscosimètre, préférentiellement de type Thermo Scientific HAAKE iQ Air équipé d'une géométrie hélicoïdale.

15

**[0025]** Préférentiellement, le polymère **P** est obtenu à partir d'au moins un monomère monoéthyléniquement insaturé hydrosoluble, le plus souvent non ionique et/ou anionique et/ou cationique et/ou zwitterionique de préférence choisi parmi :

20

- au moins un monomère non ionique choisi dans le groupe comprenant l'acrylamide, le méthacrylamide, les N-alkylacrylamides, les N-alkylméthacrylamides, les N,N-dialkyl acrylamides, les N,N-dialkylméthacrylamides, les esters alkoxylysés de l'acide acrylique, les esters alkoxylysés de l'acide méthacrylique, la N-vinylpyridine, la N-vinylpyrrolidone, les hydroxyalkylacrylates, et les hydroxyalkyl méthacrylates, de préférence l'acrylamide,

25

- au moins un monomère anionique choisi dans le groupe comprenant les monomères possédant une fonction carboxylique et leurs sels dont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique ; les monomères possédant une fonction acide sulfonique et leurs sels; dont l'acide acrylamido tertio butyl sulfonique (ATBS), l'acide allyl sulfonique et l'acide méthallyl sulfonique, et leurs sels alcalins ou alcalino-terreux, et les monomères ayant une fonction acide phosphonique et leurs sels,

30

- au moins un monomère cationique choisi dans le groupe comprenant l'acrylate de diméthylaminoéthyle (ADAME) quaternisé ou salifié, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME) quaternisé ou salifié, le chlorure de diallyldiméthylammonium (DADMAC), le chlorure d'acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC), et le chlorure de méthacrylamidopropyltriméthylammonium (MAPTAC),

35

- au moins un monomère zwitterionique choisi dans le groupe comprenant les monomères sulfobétaïnes comme le sulfopropyl diméthylammonium éthyl méthacrylate, le sulfopropyl diméthylammonium propylméthacrylamide, et le sulfopropyl 2-vinylpyridinium ; les monomères phosphobétaïnes, comme le phosphate éthyl triméthylammonium éthyl méthacrylate ; et les monomères carboxybétaïnes.

**[0026]** Pour les monomères non ioniques, un groupe alkyl désigne un groupe hydrocarboné  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ , n étant avantageusement compris entre 1 et 5, plus avantageusement entre 1 et 3.

**[0027]** Par l'expression « YY et/ou ZZ » on entend selon l'invention soit YY, soit ZZ soit YY et ZZ.

40

**[0028]** Le polymère hydrosoluble **P** peut être linéaire ou structuré. Le terme « structuré » signifie que le polymère peut être sous forme de polymère branché (ramifié), par exemple sous forme de peigne (« comb ») ou sous forme d'étoile (« star »).

45

**[0029]** Le polymère hydrosoluble **P** peut en outre être structuré par au moins un agent de structure, pouvant être choisi dans le groupe comprenant des monomères à insaturation polyéthylénique (c'est-à-dire ayant au minimum deux fonctions insaturées), comme par exemple les fonctions vinyliques, allyliques, acryliques et époxy. On peut citer par exemple le méthylène bis acrylamide (MBA), la triallylamine, le chlorure de tétraallylammonium et le 1,2 dihydroxyéthylène bis-(N-acrylamide).

50

**[0030]** Le polymère hydrosoluble **P** peut être obtenu par polymérisation radicalaire selon les techniques de polymérisation suivantes qui sont bien connues par l'homme de métier : polymérisation en gel, polymérisation par précipitation, polymérisation en émulsion inverse (optionnellement suivie d'une distillation).

**[0031]** La polymérisation est généralement une polymérisation à radicaux libres. Par « polymérisation à radicaux libres », nous incluons la polymérisation par radicaux libres au moyen d'initiateurs UV, azoïques, redox ou thermiques ainsi que les techniques de polymérisation radicalaire contrôlée (CRP) ou les techniques de polymérisation sur matrice.

55

**[0032]** Préalablement à la formation de la solution aqueuse **A**, le polymère **P** est sous forme de suspension huileuse anhydre, généralement obtenue par mise en suspension de particules de polymère **P** dans une huile. L'absence d'ajout d'eau à la suspension garantit le caractère anhydre.

**[0033]** Le polymère **P** est, préalablement à la formation de la solution aqueuse **A**, sous forme de suspension huileuse anhydre contenant entre 20 et 60 % en poids de polymère **P** sous forme de particules de diamètre moyen compris entre

0,1  $\mu\text{m}$  et moins de 300  $\mu\text{m}$ , et plus avantageusement entre 1 et moins de 300  $\mu\text{m}$ . Le diamètre moyen désigne le diamètre moyen en nombre des particules de polymère.

**[0034]** L'huile de la suspension huileuse anhydre de polymère **P** est choisie parmi les huiles minérales (contenant des hydrocarbures saturés tels que les paraffines, les isoparaffines ou les cycloparaffines) et/ou les huiles synthétiques.

L'huile peut avantageusement représenter 40 à 80 % en poids de la suspension huileuse anhydre, par exemple 45 à 70 %.

**[0035]** La suspension huileuse anhydre de polymère **P** comprend entre 20 et 60 %, plus avantageusement entre 30 et 55 %, en poids de polymère hydrosoluble **P**, qui est avantageusement sous forme de particules de diamètre moyen inférieur compris entre 0,1 et moins de 300  $\mu\text{m}$ .

**[0036]** Les particules de polymère hydrosoluble **P** dans la suspension huileuse anhydre ont un diamètre moyen compris entre 0,1  $\mu\text{m}$  et moins de 300  $\mu\text{m}$ , et préférentiellement de 1 à moins de 300  $\mu\text{m}$ . Le diamètre moyen des particules peut être déterminé par toute méthode connue de l'homme du métier, comme par exemple par microscopie binoculaire.

**[0037]** Encore plus préférentiellement, la suspension huileuse anhydre de polymère **P** peut contenir un agent modificateur de rhéologie et/ou un agent émulsifiant et/ou un agent inverseur. Dans ce cas, le pourcentage en poids d'huile (avantageusement 40 à 80 %) est ajusté pour atteindre, ou ne pas dépasser, 100.

**[0038]** Ainsi, la suspension huileuse anhydre de polymère **P** peut être constituée du polymère **P**, d'huile et d'au moins un additif choisi parmi un agent modificateur de rhéologie, un agent émulsifiant, un agent inverseur et leurs mélanges.

**[0039]** De préférence, l'agent modificateur de rhéologie est choisi parmi l'hydroxyéthylcellulose, l'attapulgit, la laponite, l'hectorite, la montmorillonite, la bentonite, les silices pyrogénées et leurs mélanges.

**[0040]** La suspension huileuse anhydre de polymère **P** contient avantageusement entre 0,05 et 5,00 % en poids d'agent modificateur de rhéologie, plus avantageusement entre 0,05 et 1,5 %, encore plus avantageusement entre 0,1 et 1,0 % en poids (par rapport au poids de la suspension huileuse anhydre).

**[0041]** L'agent émulsifiant est avantageusement choisi parmi les esters de sorbitan, les esters de sorbitan polyéthoxylés, l'alcool oléocétylique diéthoxylé, les polyesters ayant un poids moléculaire moyen compris entre 1000 et 3000 Dalton résultants de la condensation entre un acide poly(isobutényl) succinique ou son anhydride et un polyéthylène glycol, les copolymères blocs de poids moléculaire moyen compris entre 2500 et 3500 Dalton résultant de la condensation entre l'acide hydroxystéarique et un polyéthylène glycol, les amines grasses éthoxylées, les dérivés des di-alcanol amides, les copolymères du méthacrylate de stearyle, et leurs mélanges.

**[0042]** La suspension huileuse anhydre de polymère **P** contient avantageusement entre 0,5 et 5,0 % en poids d'agent émulsifiant, plus avantageusement entre 1,0 et 2,0 % en poids (par rapport au poids de la suspension huileuse anhydre).

**[0043]** L'agent inverseur est avantageusement choisi parmi les nonylphénol éthoxylés, ayant de préférence 4 à 10 éthoxylations ; les alcools éthoxy et propoxylés ayant de préférence une éthoxy/propoxylation comprenant entre 12 et 25 atomes de carbone ; les alcools tridécyliques éthoxylés ; les alcool gras éthoxy/propoxylés ; les esters de sorbitan éthoxylés (avantageusement 20 équivalents molaire d'oxyde d'éthylène) ; le laurate de sorbitan polyéthoxylé (avantageusement 20 équivalents molaire d'oxyde d'éthylène) ; l'huile de castor polyéthoxylée (avantageusement 40 équivalents molaire d'oxyde d'éthylène) ; l'alcool oléodécylique décaéthoxylé ; l'alcool laurique heptaoxyéthylé ; le monostéarate de sorbitan polyéthoxylé (avantageusement 20 équivalents molaire d'oxyde d'éthylène) ; les alkyls phénol polyéthoxylés (avantageusement 10 équivalents molaire d'oxyde d'éthylène) cétyl éther ; les polyoxyde d'éthylène alkyl aryl éther ; le N-cétyl-N-éthyl morpholinium éthosulfate ; le lauryl sulfate de sodium ; les produits de condensation d'alcools gras avec l'oxyde d'éthylène (avantageusement 10 équivalents molaire d'oxyde d'éthylène) ; les produits de condensation des alkylphénols et de l'oxyde d'éthylène (avantageusement 12 équivalents molaire d'éthylène oxide) ; les produits de condensation d'amines grasses avec 5 équivalent molaire ou plus d'oxyde d'éthylène ; les tristyryl phénol éthoxylés ; les condensats de l'oxyde d'éthylène avec les alcools polyhydriques partiellement estérifiés avec des chaînes grasses ainsi que leur formes anhydres ; les oxydes d'amine ; les alkyl polyglucosides ; le glucamide ; les esters de phosphate ; les acides alkylbenzene sulfonique et leurs sels ; les polymères hydrosolubles surfactant et leurs mélanges.

**[0044]** La suspension huileuse anhydre de polymère **P** contient avantageusement entre 0,1 et 4,0 % en poids d'agent inverseur, avantageusement entre 0,2 et 2,0 % en poids (par rapport au poids de la suspension huileuse anhydre).

**[0045]** Ainsi, la suspension huileuse anhydre de polymère **P** peut contenir entre 0,05 et 5,0 % en poids d'agent modificateur de rhéologie, entre 0,5 et 5,0 % en poids d'agent émulsifiant et entre 0,1 et 4,0 % en poids d'agent inverseur.

**[0046]** L'huile et les éventuels composés additionnels de la suspension huileuse anhydre (agent modificateur de rhéologie, agent émulsifiant et agent inverseur) n'ont pas d'effet sur le développement de la viscosité de la solution aqueuse de polymère. Ces composés n'ont donc pas d'effet sur le facteur  $F_{(c)}$ . Leur éventuelle présence n'est donc pas néfaste (et pas nécessaire) lors de la mesure du facteur  $F_{(c)}$ .

**[0047]** Le polymère **P** est introduit dans la suspension fibreuse à raison de 100 à 5000  $\text{g.t}^{-1}$  de matière sèche (fibres cellulosiques + charges).

**[0048]** La suspension fibreuse englobe l'utilisation possible de différentes fibres : fibres vierges, fibres recyclées, pâte chimique, pâte mécanique, cellulose micro ou nano fibrillée, avec tous types de charges tel que le  $\text{TiO}_2$ , le  $\text{CaCO}_3$  (broyée ou précipitée), le kaolin, les charges organiques et leurs mélanges.

**[0049]** Le polymère hydrosoluble **P** peut être utilisé au sein du procédé papetier en combinaison avec d'autres produits

tels que les coagulants minéraux ou organiques, les agents de résistance à sec, les agents de résistance humide, les polymères naturels tels que les amidons ou la carboxyméthylcellulose (CMC), les microparticules inorganiques telles que les microparticules de bentonite et les microparticules de silice colloïdale, les polymères organiques de toute nature ionique (cationique, anionique, ou amphotère) et qui peuvent être (sans être limitatif) linéaires, branchés, réticulés, hydrophobes, ou associatifs.

[0050] Les figures et les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

### Description des figures

[0051]

[Figure 1] La **Figure 1** représente des courbes de viscosité en fonction du temps de polymères **P** de différents facteurs  $F_{(c)}$ .

[Figure 2] La **Figure 2** représente une courbe de viscosité en fonction du temps d'un polymère **P** pour lequel le facteur  $F_{(c)}$  est calculé.

### Exemples de réalisation de l'invention

#### Procédures utilisées dans les exemples :

##### a) Types de pâtes utilisées

Pâte fibres vierges :

[0052] La pâte humide est obtenue par désintégration de pâte sèche afin d'obtenir une concentration aqueuse finale de 1 % en poids. Il s'agit d'une pâte à pH neutre composée, en poids, à 90 % de fibres longues vierges blanchies, 10 % de fibres courtes vierges blanchies, et de 30 % de GCC (carbonate de calcium broyé) additionnels (Hydrocal® 55 de chez Omya) par rapport au poids des fibres.

Pâte fibres recyclées :

[0053] La pâte humide est obtenue par désintégration de pâte sèche afin d'obtenir une concentration aqueuse finale de 1 % en poids. Il s'agit d'une pâte à pH neutre composée à 100 % de fibres de cartons recyclées.

##### b) Evaluation de la rétention totale et de la rétention de charges

[0054] Les différents résultats sont obtenus grâce à l'utilisation d'un récipient de type « Britt Jar », avec une vitesse d'agitation de 1000 tours par minute.

[0055] La séquence d'ajout des différents agents de rétention est la suivante :

- T=0 s : Mise en agitation de 500 mL de pâte à 0,5 % en poids
- T=10 s : Ajout optionnel de l'agent X
- T=20 s : Ajout de l'agent de rétention
- T=30 s : Elimination des 20 premiers mL correspondant au volume mort sous la toile, puis récupération de 100 mL d'eaux blanches

[0056] La rétention première passe en pourcentage (%FPR pour « First Pass Rétention »), correspondant à la rétention totale est calculée selon la formule suivante :

$$\%FPR = (C_{HB} - C_{WW}) / C_{HB} * 100$$

[0057] La rétention première passe des cendres en pourcentage (%FPA pour « First Pass Ash Rétention ») est calculée selon la formule suivante :

$$\%FPA = (A_{HB} - A_{WW}) / A_{HB} * 100$$

avec :

- $C_{HB}$  : Consistance de la caisse de tête
- $C_{WW}$  : Consistance des eaux blanches
- 5 -  $A_{HB}$  : Consistance des cendres de la caisse de tête
- $A_{WW}$  : Consistance des cendres des eaux blanches

c) Evaluation des performances d'égouttage gravitaire grâce au « Canadian Standard Freeness » (CSF)

- 10 **[0058]** Dans un bécher, on traite la pâte, soumise à une vitesse d'agitation de 1000 tours par minute.  
**[0059]** La séquence d'ajout des différents agents de rétention est la suivante :

- T=0 s : Mise en agitation de 500 mL de pâte à 0,6 % en poids
- T=10 s : Ajout optionnel de l'agent X
- 15 - T=20 s : Ajout de l'agent de rétention
- T=30 s : Arrêt de l'agitation et ajout de la quantité d'eau nécessaire pour obtenir 1 litre.

**[0060]** On transfère ce litre de pâte dans le « Canadian Standard Freeness Tester » et on applique la procédure TAPPI T227om-99.

20 **[0061]** Le volume, exprimé en mL, récupéré par la tubulure latérale donne une mesure d'égouttage gravitaire. Plus cette valeur est élevée, meilleur est l'égouttage gravitaire.

**[0062]** On peut également exprimer cette performance en calculant le pourcentage d'amélioration par rapport au blanc (% CSF).

25 d) Evaluation des performances d'égouttage (DDA)

**[0063]** Le DDA (« Dynamic Drainage Analyzer ») permet de déterminer, de manière automatique, le temps (en secondes) nécessaire pour égoutter sous vide une suspension fibreuse. Les polymères sont ajoutés à la pâte humide (0,6 litre de pâte à 1,0 % en poids) dans le cylindre du DDA sous agitation à 1000 tours par minute :

- T=0 s : mise en agitation de la pâte
- T=10 s : ajout optionnel de l'agent X
- T=20 s : Ajout de l'agent de rétention
- T=30 s : arrêt de l'agitation et égouttage sous vide à 200 mbar (1 bar =  $10^5$  Pa) pendant 70 s.

35 **[0064]** La pression sous la toile est enregistrée en fonction du temps. Lorsque toute l'eau est évacuée du matelas fibreux, l'air passe à travers celui-ci faisant apparaître une rupture de pente sur la courbe représentant la pression sous toile en fonction du temps. Le temps, exprimé en secondes, relevé à cette rupture de pente correspond au temps d'égouttage. Plus le temps est faible, meilleur est donc l'égouttage sous vide.

40 e) Performances en application DSR (résistance à sec), grammage à 90 g.m<sup>-2</sup>

**[0065]** La quantité nécessaire de pâte est prélevée de manière à obtenir au final une feuille présentant un grammage de 90 g.m<sup>-2</sup>.

45 **[0066]** La pâte humide est introduite dans le cuvier de la formette dynamique et est maintenue sous agitation. On injecte à cette pâte les différents composants du système selon la séquence prédéfinie. On respecte généralement un temps de contact de 30 à 45 secondes entre chaque ajout de polymère.

**[0067]** Des formettes de papier sont réalisées avec une formette dynamique automatique : un buvard et la toile de formation sont placés dans le bol de la formette dynamique avant de démarrer la rotation du bol à 1000 tr.min<sup>-1</sup> et de construire le mur d'eau. La pâte traitée est répartie sur le mur d'eau pour former le matelas fibreux sur la toile de formation.

50 **[0068]** Une fois que l'eau est drainée, le matelas fibreux est récupéré, pressé sous une presse délivrant 4 bar, puis séché à 117°C. La feuille obtenue est conditionnée pendant une nuit dans une pièce à humidité et température contrôlées (50 % d'humidité relative et 23°C). Les propriétés de résistance à sec de toutes les feuilles obtenues par cette procédure sont alors mesurées.

55 **[0069]** L'éclatement est mesuré avec un éclatomètre Messmer Buchel M 405 selon la norme TAPPI T403 om-02. Le résultat est exprimé en kPa. On détermine l'indice d'éclatement, exprimé en kPa.m<sup>2</sup>/g, en divisant cette valeur par le grammage de la feuille testée.

**[0070]** La longueur de rupture à l'état sec est mesurée dans le sens machine avec un appareil de traction Testometric

AX selon la norme TAPPI T494 om-01. Le résultat est exprimé en km.

f) Mesure viscosité au cours du temps avec HAAKE IQ Air

5 [0071] Le Haake Viscosimètre IQ Air est un viscosimètre fonctionnant sur la base d'un moteur à pallier à air entraînant une géométrie permettant des tests à cisaillement contrôlé ou à contrainte de cisaillement contrôlée. Cet appareil permet avec un module de type hélice de mesurer la viscosité déployée par le polymère lors de sa mise en solution dans le temps. Pour la mesure, la solution de polymère est directement préparée dans le porte-échantillon. A la fin de la mesure, les données sont sauvegardées et mises en forme via un graphique de viscosité = f (temps).

10

**Produits testés dans les exemples :**

[0072] Dans la liste suivante, les produits de type **A** sont anioniques et les produits de type **C** sont cationiques. Les produits de type **X** sont des produits de haute densité de charges qui peuvent chacun être utilisés, par exemple, comme coagulant. Le produit **Xi** est de nature inorganique, alors que le produit **X<sub>2</sub>** est organique.

15

[0073] **Polymère A<sub>1</sub>** : Polymère hydrosoluble composé de 30 mol% d'acrylate de sodium et de 70 mol% d'acrylamide sous forme d'une émulsion inverse, cette émulsion comprenant 29 % de **A<sub>1</sub>**, 30 % d'eau, et 30 % en poids d'huile. **A<sub>1</sub>** a un poids moléculaire moyen de 20 millions de Dalton (viscosité Brookfield de 8,16 cps (applicable pour tous les polymères ci-dessous : module UL, 0,1 %, NaCl 1M, 60 tr.min<sup>-1</sup>, 23°C)).

20

[0074] **Polymère A<sub>2</sub>** : Polymère hydrosoluble composé de 30 mol% d'acrylate de sodium et de 70 mol% d'acrylamide sous forme suspension huileuse (émulsion inverse distillée). Cette suspension contient 50 % en poids de **A<sub>2</sub>**, 40 % en poids d'huile, 5 % d'eau. **A<sub>2</sub>** a un poids moléculaire moyen de 18 millions de Dalton (viscosité Brookfield de 7,76 cps).

[0075] **Polymère A<sub>3</sub>** : Polymère hydrosoluble composé de 30 mol% d'acrylate de sodium et de 70 mol% d'acrylamide sous forme de poudre. **A<sub>3</sub>** a un poids moléculaire moyen de 18 millions de Dalton (viscosité Brookfield 7,71 cps).

25

[0076] **Polymère A<sub>4</sub>** : Polymère hydrosoluble composé de 30 mol% d'acrylate de sodium et de 70 mol% d'acrylamide sous forme de poudre. **A<sub>4</sub>** a un poids moléculaire moyen de 5 millions de Dalton (viscosité Brookfield 2,21 cps).

[0077] **Polymère A<sub>5</sub>** (invention) : Polymère hydrosoluble composé de 30 mol% d'acrylate de sodium et de 70 mol% d'acrylamide sous forme de suspension huileuse anhydre. Les taille moyenne des particules de polymère est comprise entre 1 et moins de 300 µm. La suspension huileuse contient 55,5 % en poids de polymère **A<sub>5</sub>**, 37,5 % en poids d'huile, 4,5 % en poids de bentonite, 2 % en poids de monoooléate de sorbitan, et 0,5 % en poids d'alcool C13 oxo éthoxylé, **A<sub>5</sub>** a un poids moléculaire moyen de 18 millions de Dalton (viscosité Brookfield 7,71 cps).

30

[0078] **Polymère A<sub>6</sub>** (invention) : Polymère hydrosoluble composé de 30 mol% d'acrylate de sodium et de 70 mol% d'acrylamide sous forme de suspension huileuse anhydre. Les taille moyenne des particules de polymère est comprise entre 1 et moins de 300 µm. La suspension huileuse contient 52,5 % en poids de polymère **A<sub>6</sub>**, 40,5 % en poids d'huile, 4,5 % en poids de bentonite, 2 % en poids de monoooléate de sorbitan, et 0,5 % en poids d'alcool C13 oxo éthoxylé, **A<sub>6</sub>** a un poids moléculaire moyen de 5 millions de Dalton (viscosité Brookfield 2,21 cps).

35

[0079] **Polymère C<sub>1</sub>** : Polymère hydrosoluble composé de 15 mol% d'acrylate de diméthylaminoéthyle (ADAME) chlorométhylé et de 85 mol% d'acrylamide sous forme d'une émulsion inverse, cette émulsion contenant 35 % de **C<sub>1</sub>**, 30 % d'eau, et 30 % en poids d'huile. **C<sub>1</sub>** a un poids moléculaire moyen de 8 millions de Dalton (viscosité Brookfield de 4,86 cps).

40

[0080] **Polymère C<sub>2</sub>** : Polymère hydrosoluble composé de 15 mol% d'acrylate de diméthylaminoéthyle (ADAME) chlorométhylé et de 85 mol% d'acrylamide sous forme suspension huileuse (émulsion inverse distillée). Cette suspension contient 50 % en poids de **C<sub>2</sub>**, 40 % en poids d'huile, et 5 % d'eau. **C<sub>2</sub>** a un poids moléculaire moyen de 8 millions de Dalton (viscosité Brookfield de 4,96 cps).

45

[0081] **Polymère C<sub>3</sub>** : Polymère hydrosoluble composé de 15 mol% d'acrylate de diméthylaminoéthyle (ADAME) chlorométhylé et de 85 mol% d'acrylamide sous forme de poudre. **C<sub>3</sub>** a un poids moléculaire moyen de 9 millions de Dalton (viscosité Brookfield 4,96 cps).

[0082] **Polymère C<sub>4</sub>** (invention) : Polymère hydrosoluble composé de 15 mol% d'acrylate de diméthylaminoéthyle (ADAME) chlorométhylé et de 85 mol% d'acrylamide sous forme de suspension huileuse anhydre. La taille moyenne des particules de polymère est comprise entre 1 et moins de 300 µm. La suspension huileuse contient 52,5 % en poids de polymère **C<sub>4</sub>**, 40,5 % en poids d'huile, 4,5 % en poids de bentonite, 2 % en poids de mono oléate de sorbitan, et 0,5 % en poids d'alcool C<sub>13</sub> oxo éthoxylé. **C<sub>4</sub>** a un poids moléculaire moyen de 8 millions de Dalton (viscosité Brookfield 4,96 cps).

50

[0083] Produit **Xi** : Polychlorure d'aluminium contenant 18 % en poids d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

55

[0084] Produit **X<sub>2</sub>** : Produit cationique présentant une densité de charge cationique de 5,5 meq/g, issu de la réaction de Hofmann sur un polyacrylamide.

Facteurs  $F_{(C)}$  des polymères  $A_n$  et  $C_n$  à différences concentrations C (en % en poids)

[0085]

Polymère	$A_1$			$A_2$			$A_3$			$A_4$		
Concentration (% en poids)	0,5	0,3	0,1	0,5	0,3	0,1	0,5	0,3	0,1	0,5	0,3	0,1
Viscosité 600 s (cps)	427	205	96	343	206	83	389	274	119	142	78	51
Viscosité 90 % (cps)	384	185	86	309	185	75	350	247	107	128	70	46
Viscosité départ (cps)	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17
Temps 90 % (secondes)	340	374	441	266	340	360	315	400	486	330	414	330
<b>Facteur <math>F_{(C)}</math></b>	<b>2,16</b>	<b>1,49</b>	<b>1,57</b>	<b>2,19</b>	<b>1,65</b>	<b>1,60</b>	<b>2,11</b>	<b>1,91</b>	<b>1,85</b>	<b>0,67</b>	<b>0,43</b>	<b>0,88</b>

Polymère	$A_5$			$A_6$		
Concentration (% en poids)	0,5	0,3	0,1	0,5	0,3	0,1
Viscosité 600 secondes (cps)	380	305	196	145	92	70
Viscosité 90 % (cps)	342	275	176	131	82	63
Viscosité départ (cps)	17	17	17	17	17	17
Temps 90 % (secondes)	54	58	93	50	52	90
<b>Facteur <math>F_{(C)}</math></b>	<b>12,04</b>	<b>14,80</b>	<b>17,14</b>	<b>4,54</b>	<b>4,22</b>	<b>5,11</b>

Tableau 1 : Polymères  $A_n$ 

Polymère	$C_1$			$C_2$			$C_3$			$C_4$		
Concentration (% en poids)	0,5	0,3	0,1	0,5	0,3	0,1	0,5	0,3	0,1	0,5	0,3	0,1
Viscosité 600 s (cps)	233	132	79	226	155	85	198	135	84	251	179	119
Viscosité 90 % (cps)	210	119	71	203	140	77	178	121	76	226	161	107
Viscosité départ (cps)	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17
Temps 90 % (secondes)	107	102	144	176	114	168	410	490	468	70	78	90
<b>Facteur <math>F_{(C)}</math></b>	<b>3,60</b>	<b>3,33</b>	<b>3,76</b>	<b>2,12</b>	<b>3,58</b>	<b>3,54</b>	<b>0,79</b>	<b>0,71</b>	<b>1,25</b>	<b>5,97</b>	<b>6,16</b>	<b>10,01</b>

Tableau 2 : Polymères  $C_n$

## EP 4 189 162 B1

**[0086]** La **Figure 1** représente les courbes de viscosité en fonction du temps pour les polymères **A<sub>1</sub>**, **A<sub>2</sub>** et **A<sub>3</sub>** et **A<sub>5</sub>** pour une concentration en polymère de 0,3 % en poids dans l'eau.

**[0087]** La **Figure 2** représente la courbe de viscosité en fonction du temps pour le polymère **A<sub>s</sub>** et détaille la méthode de calcul du facteur  $F_{(c)}$ .

5 **[0088]** Seuls les polymères **A<sub>5</sub>**, **A<sub>6</sub>** et **C<sub>4</sub>** ont des facteurs  $F_{(c)}$  supérieurs à 4. Ce sont les seuls à avoir atteint une viscosité maximale au terme de 600 s.

### Essais applicatifs

10 **[0089]** Pour tous les essais suivants, les solutions de polymères sont préparées à la concentration souhaitée (0,1 %, 0,3 %, ou 0,5 % en poids). Au terme de 2 minutes de préparation, les solutions de polymères sont filtrées à travers un filtre calibré à 300  $\mu$ m. Si le filtre est recouvert de particules de polymère, le test applicatif n'est pas réalisé (NA : Non Applicable). Les filtrats sont directement utilisés pour les essais applicatifs.

15 Performances CSF, rétention et rétention de charges

**[0090]**

20

	% CSF 2min 0,5 %	% CSF 2min 0,3 %	% CSF 2min 0,1 %	% FPR 2min 0,5 %	% FPR 2min 0,5 %	% FPR 2min 0,3 %	% FPR 2min 0,3 %	% FPR 2min 0,1 %	% FPR 2min 0,1 %
Blanc	-	-	-	65,4	2,9	65,4	2,9	65,4	2,9
25 <b>C<sub>2</sub></b> (0,25 kg/t)	40,4	34,9	30,8	79,7	35,3	78,2	32	77,1	29,4
<b>C<sub>1</sub></b> (0,25 kg/t)	38,8	34,3	32,1	79,2	33,5	78	30,9	77,4	29,6
<b>C<sub>4</sub></b> (0,25 kg/t)	41,7	41,3	40,4	80	35,3	79,9	35,2	79,6	34,5
30 <b>C<sub>3</sub></b> (0,25 kg/t)	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<b>X<sub>1</sub></b> (0,25 kg/t)	31,7	26,0	21,8	74,8	25,8	73,7	23	72,8	20,9
<b>A<sub>2</sub></b> (0,2 kg/t)									
35 <b>X<sub>1</sub></b> (0,25 kg/t)	33,3	32,4	28,8	75,1	26,5	74,9	26	74,2	24,3
<b>A<sub>1</sub></b> (0,2 kg/t)									
<b>X<sub>1</sub></b> (0,25 kg/t)	48,7	45,2	40,1	78,3	34,7	77,6	33	76,6	30,4
<b>A<sub>s</sub></b> (0,2 kg/t)									
40 <b>X<sub>1</sub></b> (0,25 kg/t)	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<b>A<sub>s</sub></b> (0,2 kg/t)									

Tableau 3 : CSF, rétention et rétention de charges

45 Performances DDA et résistances mécaniques

**[0091]**

50

55

	% DDA 2min 0,5 %	% DDA 2min 0,3 %	% DDA 2min 0,1 %	% DBL SM 2min 0,5 %	% Burst index 2min 0,5 %	% DBL SM 2min 0,3 %	% Burst index 2min 0,3 %	% DBL SM 2min 0,1 %	% Burst index 2min 0,1 %
Blanc	-	-	-	-	-	-	-	-	-
X <sub>2</sub> (1 kg/t)	35,9	35,9	35,6	10,1	8,6	10,6	8,8	10,3	8,6
X <sub>2</sub> (1 kg/t) A <sub>5</sub> (1 kg/t)	62,0	60,8	58,5	19,6	19,8	18,7	17,8	15,5	15,7
X <sub>2</sub> (1 kg/t) A <sub>4</sub> (1 kg/t)	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Tableau 4 : DDA et résistances mécaniques

**[0092]** Pour tous les essais applicatifs, les meilleures performances sont obtenues avec les polymères **A<sub>5</sub>**, **A<sub>6</sub>** et **C<sub>4</sub>** qui ont des facteurs  $F_{(C)}$  supérieurs à 4. Ils montrent l'importance de la forme du polymère (suspension huileuse anhydre) préalablement à sa mise en solution et du facteur  $F_{(C)}$  afin d'améliorer les propriétés d'égouttage, de rétention et les propriétés mécaniques de la feuille de papier ou de carton.

#### Revendications

1. Procédé de fabrication d'une feuille de papier ou de carton, comprenant l'ajout d'un polymère hydrosoluble **P** de poids moléculaire moyen en poids supérieur à 750 000 Dalton à une suspension fibreuse à raison de 100 à 5000 g.t<sup>-1</sup> de matière sèche, **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes successives suivantes :

- Préparer une solution aqueuse **A** contenant au moins un polymère hydrosoluble **P** à une concentration **C** comprise entre 0,1 et 0,5 % en poids, ledit polymère **P** ayant un facteur  $F_{(C)}$  strictement supérieur à 4, avec  $F_{(C)} = \Delta_{600}/C$ ,  $\Delta_{600}$  étant la pente pour atteindre 90 % de la viscosité développée par la solution aqueuse **A** à 600 secondes à 25°C, obtenue à partir de la courbe de viscosité de la solution aqueuse **A** en fonction du temps, à la concentration donnée **C**, à 25°C,

le polymère **P** étant, préalablement à la formation de la solution aqueuse **A**, sous forme d'une suspension huileuse anhydre contenant entre 20 et 60 % en poids de polymère **P** sous forme de particules de diamètre moyen en nombre compris entre 0,1 µm et moins de 300 µm, la viscosité de la solution **A** au cours du temps étant déterminée à 25°C à l'aide d'un viscosimètre équipé d'une géométrie hélicoïdale,

- Ajouter la solution aqueuse **A** à la suspension fibreuse, en un ou plusieurs points d'injection,  
- Former une feuille de papier ou de carton.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le polymère **P** est un polymère d'au moins un monomère monoéthyléniquement insaturé hydrosoluble choisi parmi :

- au moins un monomère non ionique choisi dans le groupe comprenant l'acrylamide, le méthacrylamide, les N-alkylacrylamides, les N-alkylméthacrylamides, les N,N-dialkyl acrylamides, les N,N-dialkylméthacrylamides, les esters alkoxylés de l'acide acrylique, les esters alkoxylés de l'acide méthacrylique, la N-vinylpyridine, la N-vinylpyrrolidone, les hydroxyalkylacrylates et les hydroxyalkyl méthacrylates, de préférence l'acrylamide,  
- au moins un monomère anionique choisi dans le groupe comprenant les monomères possédant une fonction carboxylique et leurs sels dont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique ; les monomères possédant une fonction acide sulfonique et leurs sels, dont l'acide acrylamido tertio butyl sulfonique (ATBS), l'acide allyl sulfonique et l'acide méthallyl sulfonique, et leurs sels alcalins ou alcalino-terreux, et les monomères ayant une fonction acide phosphonique et leurs sels,  
- au moins un monomère cationique choisi dans le groupe comprenant l'acrylate de diméthylaminoéthyle (ADAME) quaternisé ou salifié ; le méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME) quaternisé ou salifié, le chlorure

## EP 4 189 162 B1

de diallyldiméthylammonium (DADMAC), le chlorure d'acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC), et le chlorure de méthacrylamidopropyltriméthylammonium (MAPTAC),

- au moins un monomère zwitterionique choisi dans le groupe comprenant les monomères sulfobétaïnes comme le sulfopropyl diméthylammonium éthyl méthacrylate, le sulfopropyl diméthylammonium propylméthacrylamide, et le sulfopropyl 2-vinylpyridinium ; les monomères phosphobétaïnes, comme le phosphate éthyl triméthylammonium éthyl méthacrylate, et les monomères carboxybétaïnes.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la suspension huileuse anhydre de polymère **P** comprend entre 30 et 55 % en poids de polymère hydrosoluble **P**.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la suspension huileuse anhydre de polymère **P** contient entre 0,05 et 5,0 % en poids d'un agent modificateur de rhéologie.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la suspension huileuse anhydre de polymère **P** contient entre 0,05 et 5,0 % en poids d'un agent modificateur de rhéologie choisi parmi l'hydroxyéthylcellulose, l'attapulgite, la laponite, l'hectorite, la montmorillonite, la bentonite, les silices pyrogénées et leurs mélanges.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la suspension huileuse anhydre de polymère **P** contient entre 0,5 et 5,0 % en poids d'un agent émulsifiant.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la suspension huileuse anhydre de polymère **P** contient entre 0,5 et 5,0 % en poids d'un agent émulsifiant choisi parmi les esters de sorbitan, les esters de sorbitan polyéthoxylés, l'alcool oléocétylique diéthoxylé, les polyesters ayant un poids moléculaire moyen compris entre 1000 et 3000 Dalton résultants de la condensation entre un acide poly(isobutényl) succinique ou son anhydride et un polyéthylène glycol, les copolymères blocs de poids moléculaire moyen compris entre 2500 et 3500 Dalton résultant de la condensation entre l'acide hydroxystéarique et un polyéthylène glycol, les amines grasses éthoxylées, les dérivés des di-alcanol amides, les copolymères du méthacrylate de stearyle, et leurs mélanges.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la suspension huileuse anhydre de polymère **P** contient entre 0,1 et 4,0 % en poids d'un agent inverseur.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la suspension huileuse anhydre de polymère **P** contient entre 0,1 et 4,0 % en poids d'un agent inverseur choisi parmi les nonylphénol éthoxylés ; les alcools éthoxy et propoxylés ; les alcools tridécyls éthoxylés ; les alcool gras éthoxy/propoxylés ; les esters de sorbitan éthoxylés ; le laurate de sorbitan polyéthoxylé ; l'huile de castor polyéthoxylée ; l'alcool oléodécyls décaéthoxylé ; l'alcool laurique heptaéthoxylé ; le monostéarate de sorbitan polyéthoxylé ; les alkyls phénol polyéthoxylés cétyl éther ; les polyoxyde d'éthylène alkyl aryl éther ; le N-cétyl-N-éthyl morpholinium éthosulfate ; le lauryl sulfate de sodium ; les produits de condensation d'alcools gras avec l'oxyde d'éthylène ; les produits de condensation des alkylphénols et de l'oxyde d'éthylène ; les produits de condensation d'amines grasses avec 5 équivalent molaire ou plus d'oxyde d'éthylène ; les tristyryl phénol éthoxylés ; les condensats de l'oxyde d'éthylène avec les alcools polyhydriques partiellement estérifiés avec des chaînes grasses ainsi que leur formes anhydres ; les oxydes d'amine ; les alkyl polyglucosides ; le glucamide ; les esters de phosphate ; les acides alkylbenzène sulfonique et leurs sels ; les polymères hydrosolubles surfactant et leurs mélanges.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le polymère **P** est linéaire ou structuré.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** le polymère **P** de la suspension huileuse anhydre est sous forme de particules de diamètre moyen compris entre 1  $\mu\text{m}$  et moins de 300  $\mu\text{m}$ .
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** l'huile de la suspension huileuse anhydre de polymère **P** est choisie parmi les huiles minérales et/ou les huiles synthétiques.
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** l'huile représente 40 à 80 % en poids de la suspension huileuse anhydre de polymère **P**.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Blattes aus Papier oder Karton, wobei das Verfahren die Zugabe eines wasserlöslichen Polymers P mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von mehr als 750.000 Dalton zu einer Fasersuspension in einer Menge von 100 bis 5.000 g/t<sup>-1</sup> Trockenmasse umfasst, **dadurch gekennzeichnet, dass** es folgende aufeinanderfolgende Schritte umfasst:
- Herstellung einer wässrigen Lösung A, die mindestens ein wasserlösliches Polymer P in einer Konzentration C zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-% enthält, wobei das Polymer P einen Faktor  $F_{(C)}$  von streng über 4 aufweist, mit  $F_{(C)} = \Delta 600/C$ , wobei  $\Delta 600$  der Anstieg zum Erreichen von 90 % der Viskosität ist, die von der wässrigen Lösung A nach 600 Sekunden bei 25°C entwickelt wird, die aus der Viskositätskurve der wässrigen Lösung A in Abhängigkeit von der Zeit bei der gegebenen Konzentration C bei 25°C erhalten wird, wobei das Polymer P vor der Bildung der wässrigen Lösung A in Form einer wasserfreien öligen Suspension vorliegt, die zwischen 20 und 60 Gew.-% des Polymers P in Form von Teilchen mit einem zählendurchschnittlichen Durchmesser von zwischen 0,1 µm und weniger als 300 µm enthält, wobei die Viskosität der Lösung A im Laufe der Zeit bei 25°C mithilfe eines Viskosimeters mit einer schraubenförmigen Geometrie bestimmt wird,
  - Zugabe einer wässrigen Lösung A an einer oder mehreren Injektionsstellen zu der Faserstoffsuspension,
  - Bildung eines Blatt Papiers oder Kartons.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer P aus einem Polymer mit mindestens einem wasserlöslichen, einfach ethylenisch ungesättigtem Monomer besteht, das ausgewählt ist aus:
- mindestens einem nichtionischen Monomer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylamid, Methacrylamid, N-Alkylacrylamiden, N-Alkylmethacrylamiden, N,N-Dialkylacrylamiden, N,N-Dialkylmethacrylamiden, alkoxylierten Acrylsäureestern, alkoxylierten Methacrylsäureestern, N-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, Hydroxyalkylacrylaten und Hydroxyalkylmethacrylaten, vorzugsweise Acrylamid,
  - mindestens einem anionischen Monomer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Monomeren mit einer Carboxygruppe und deren Salzen, einschließlich Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure; Monomere mit einer Sulfonsäuregruppe und deren Salze, darunter Acrylamido-tert-butylsulfonsäure (ATBS), Allylsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, und deren Alkali- oder Erdalkalisalzen, und Monomeren mit einer Phosphonsäuregruppe und ihren Salzen,
  - mindestens einem kationischen Monomer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus quatemisiertem oder in ein Salz überführtem Dimethylaminoethylacrylat (ADAME); quatemisiertem oder in ein Salz überführtem Dimethylaminoethylmethacrylat (MADAME), Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC), Acrylamidopropyl-Trimethylammoniumchlorid (APTAC) und Methacrylamidopropyl-Trimethylammoniumchlorid (MAPTAC),
  - mindestens einem zwitterionischen Monomer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfobetain-Monomeren wie Sulfopropyl-dimethylammoniummethylmethacrylat, Sulfopropyl-dimethylammoniumpropylmethacrylamid und Sulfopropyl-2-vinylpyridinium; Phosphobetain-Monomeren wie Phosphataethyltrimethylammoniummethylmethacrylat und Carboxybetain-Monomeren.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserfreie ölige Suspension des Polymers P zwischen 30 und 55 Gew.-% wasserlösliches Polymer P umfasst.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserfreie ölige Suspension des Polymers P zwischen 0,05 und 5,0 Gew.-% eines Rheologiemodifizierungsmittels enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserfreie ölige Suspension des Polymers P zwischen 0,05 und 5,0 Gew.-% eines Rheologiemodifizierungsmittels enthält, das aus Hydroxyethylcellulose, Attapulgit, Laponit, Hectorit, Montmorillonit, Bentonit, pyrogenen Kieselsäuren und deren Gemischen ausgewählt ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserfreie ölige Suspension des Polymers P zwischen 0,5 und 5,0 Gew.-% eines Emulgators enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserfreie ölige Suspension des Polymers P zwischen 0,5 und 5,0 Gew.-% eines Emulgators enthält, der ausgewählt ist aus Sorbitanestern, polyethoxylierten Sorbitanestern, diethoxyliertem Oleocetylalkohol, Polyestern mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1.000 und 3.000 Dalton, die aus der Kondensation zwischen einer Poly(isobutenyl)bernsteinsäure oder

ihrem Anhydrid und einem Polyethylenglycol resultieren, Blockcopolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 2.500 und 3.500 Dalton, die aus der Kondensation zwischen Hydroxystearinsäure und einem Polyethylenglycol resultieren, ethoxylierten Fettaminen, Derivaten von Di-Alkanolamiden, Copolymeren von Stearylmetacrylat und deren Mischungen.

5

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserfreie ölige Suspension des Polymers P zwischen 0,1 und 4,0 Gew.-% eines Umkehrmittels enthält.

10

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wasserfreie ölige Suspension des Polymers P zwischen 0,1 und 4,0 Gew.-% eines Umkehrmittels enthält, ausgewählt aus ethoxylierten Nonylphenolen; ethoxylierten und propoxylierten Alkoholen; ethoxylierten Tridecylalkoholen; ethoxylierten/propoxylierten Fettalkoholen; ethoxylierten Sorbitanestern; polyethoxyliertem Sorbitanlaurat; polyethoxyliertem Ricinusöl; decaethoxyliertem Oleodecylalkohol; heptaoxyethyliertem Laurylalkohol; polyethoxyliertem Sorbitanmonostearat; polyethoxyliertem Alkylphenol-cetylethern; Polyethylenoxid-Alkylarylethern; N-Cetyl-N-Ethylmorpholiniummethosulfat; Natriumlaurylsulfat; Kondensationsprodukten von Fettalkoholen mit Ethylenoxid; Kondensationsprodukten von Alkylphenolen und Ethylenoxid; Kondensationsprodukten von Fettaminen mit 5 oder mehr Moläquivalenten Ethylenoxid; ethoxylierten Tristyrylphenolen; Kondensaten von Ethylenoxid mit mehrwertigen Alkoholen, die teilweise mit Fettketten verestert sind, sowie deren wasserfreien Formen; Aminoxiden; Alkylpolyglucosiden; Glucamid; Phosphatestem; Alkylbenzonsulfonsäuren und deren Salzen; wasserlöslichen Surfactantpolymeren und deren Gemischen.

15

20

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer P linear oder strukturiert ist.

25

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer P der wasserfreien öligen Suspension in Form von Partikeln mit einem mittleren Durchmesser zwischen 1  $\mu\text{m}$  und unter 300  $\mu\text{m}$  vorliegt.

30

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Öl der wasserfreien öligen Suspension des Polymers P aus Mineralölen und/oder synthetischen Ölen ausgewählt ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Öl 40 bis 80 Gew.-% der wasserfreien öligen Suspension des Polymers P ausmacht.

35

### Claims

1. A method for making a paper or cardboard sheet, comprising adding a water-soluble polymer **P** of weight average molecular weight greater than 750,000 Daltons to a fiber suspension at a rate of 100 to 5000  $\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$  of dry matter, **characterized in that** it comprises the following successive steps:

40

- preparing an aqueous solution **A** containing at least one water-soluble polymer **P** at a concentration **C** comprising between 0.1 and 0.5% by weight, said polymer **P** having a factor  $F_{(C)}$  strictly greater than 4, with  $F_{(C)} = \Delta_{600}/C$ ,  $\Delta_{600}$  being the slope to reach 90% of the viscosity developed by aqueous solution A at 600 seconds at 25°C, obtained from the viscosity curve of aqueous solution A as a function of time, at the given concentration **C**, at 25°C,

45

polymer **P** being, prior to the formation of aqueous solution A, in the form of an anhydrous oily suspension containing between 20 and 60% by weight of polymer **P** in the form of particles of number average diameter of between 0.1  $\mu\text{m}$  and less than 300  $\mu\text{m}$ ,  
the viscosity of solution **A** over time being determined at 25°C with the aid of a viscometer equipped with a helical geometry,

50

- adding aqueous solution **A** to the fibrous suspension, at one or more injection points,  
- forming a sheet of paper or cardboard.

55

2. The method according to claim 1 **characterized in that** polymer **P** is a polymer of at least one water-soluble monoethylenically unsaturated monomer selected from:-

- at least one nonionic monomer selected from the group consisting of acrylamide, methacrylamide, N-alkylacrylamides, N-alkylmethacrylamides, N,N-dialkyl acrylamides, N,N-dialkylmethacrylamides alkoxyated esters of acrylic acid, alkoxyated esters of methacrylic acid, N-vinylpyridine, N-vinylpyrrolidone, hydroxyalkylacrylates and hydroxyalkyl methacrylates, preferably acrylamide,
- 5 - at least one anionic monomer selected from the group comprising monomers having a carboxylic function and their salts, including acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, maleic acid monomers having a sulfonic acid function and their salts, including acrylamido tertiary butyl sulfonic acid (ATBS), allyl sulfonic acid and methallyl sulfonic acid, and their alkali or alkaline earth salts,
- 10 and monomers having a phosphonic acid function and their salts,
- at least one cationic monomer selected from the group consisting of quaternized or salified dimethylaminoethyl acrylate (ADAME); quaternized or salified dimethylaminoethyl methacrylate (MADAME), diallyldimethylammonium chloride (DADMAC), acrylamidopropyltrimethylammonium chloride (APTAC), and methacrylamidopropyltrimethylammonium chloride (MAPTAC),
- 15 - at least one zwitterionic monomer selected from the group consisting of sulfobetaine monomers such as sulfopropyl dimethylammonium ethyl methacrylate, sulfopropyl dimethylammonium propylmethacrylamide, and sulfopropyl 2-vinylpyridinium; phosphobetaine monomers, such as phosphato ethyl trimethylammonium ethyl methacrylate, and carboxybetaine monomers.
- 20 3. The method according to claim 1 or 2, **characterized in that** the anhydrous oily suspension of polymer **P** comprises between 30 and 55% by weight of water-soluble polymer **P**.
4. The method according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** the anhydrous oily suspension of polymer **P** contains between 0.05 and 5.0% by weight of a rheology modifier.
- 25 5. The method according to one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the anhydrous oily suspension of polymer **P** contains between 0.05 and 5.0% by weight of a rheology modifying agent selected from hydroxyethylcellulose, I attapulgate, laponite, hectorite, montmorillonite, bentonite, fumed silicas and mixtures thereof.
- 30 6. Method according to one of claims 1 to 5, **characterized in that** the anhydrous oily suspension of polymer **P** contains between 0.5 and 5.0% by weight of a rheology modifier.
- 35 7. The method according to any of claims 1 to 6, **characterized in that** the anhydrous oily suspension of polymer **P** contains between 0.5 and 5.0% by weight of an emulsifying agent selected from sorbitan esters, polyethoxylated sorbitan esters, diethoxylated oleocetyl alcohol, polyesters having an average molecular weight of between 1000 and 3000 Dalton resulting from the condensation between a poly(isobutenyl) succinic acid or its anhydride and a polyethylene glycol, block copolymers with an average molecular weight of between 2500 and 3500 Dalton resulting from the condensation between hydroxystearic acid and a polyethylene glycol, ethoxylated fatty amines, derivatives of di-alkanol amides, copolymers stearyl methacrylate, and mixtures thereof.
- 40 8. The method according to one of claims 1 to 7, **characterized in that** the anhydrous oily suspension of polymer **P** of contains between 0.1 and 4.0% by weight of a rheology modifier.
- 45 9. The method according to any of claims 1 to 8, **characterized in that** the anhydrous oily suspension of polymer **P** contains between 0.1 and 4.0% by weight of a reversing agent selected from ethoxylated nonylphenols; ethoxy and propoxylated alcohols; ethoxylated tridecyl alcohols; ethoxy/propoxylated fatty alcohols; ethoxylated sorbitan esters; polyethoxylated sorbitan laurate; polyethoxylated castor oil; decaethoxylated oleodecyl alcohol; heptaethoxylated lauryl alcohol; polyethoxylated sorbitan monostearate; polyethoxylated alkyl phenol cetyl ether; polyethylene oxide alkyl aryl ether; N-ketyl-N-ethyl morpholinium ethosulfate; sodium lauryl sulfate; condensation products of fatty alcohols with ethylene oxide; condensation products of alkylphenols and ethylene oxide condensation products of fatty amines with 5 or more molar equivalents of ethylene oxide; ethoxylated tristeryl phenols; condensates of ethylene oxide with polyhydric alcohols partially esterified with fatty chains and their anhydrous forms amine oxides; alkyl polyglucosides; glucamide; phosphate esters; alkylbenzene sulfonic acids and their salts; water-soluble surfactant polymers and mixtures thereof.
- 50 10. The method according to one of claims 1 to 9, **characterized in that** polymer **P** is linear or structured.
- 55 11. The method according to one of claims 1 to 10, **characterized in that** polymer **P** of the anhydrous oily suspension is in the form of particles with an average diameter of between 1  $\mu\text{m}$  and less than 300  $\mu\text{m}$ .

**EP 4 189 162 B1**

12. Method according to one of claims 1 to 11, **characterized in that** the oil of the anhydrous oily suspension of polymer **P** is selected from mineral oils and/or synthetic oils.
- 5 13. Method according to one of claims 1 to 12, **characterized in that** the oil represents 40 to 80% by weight of the anhydrous oily suspension of polymer **P**.

10

15

20

25

30

35

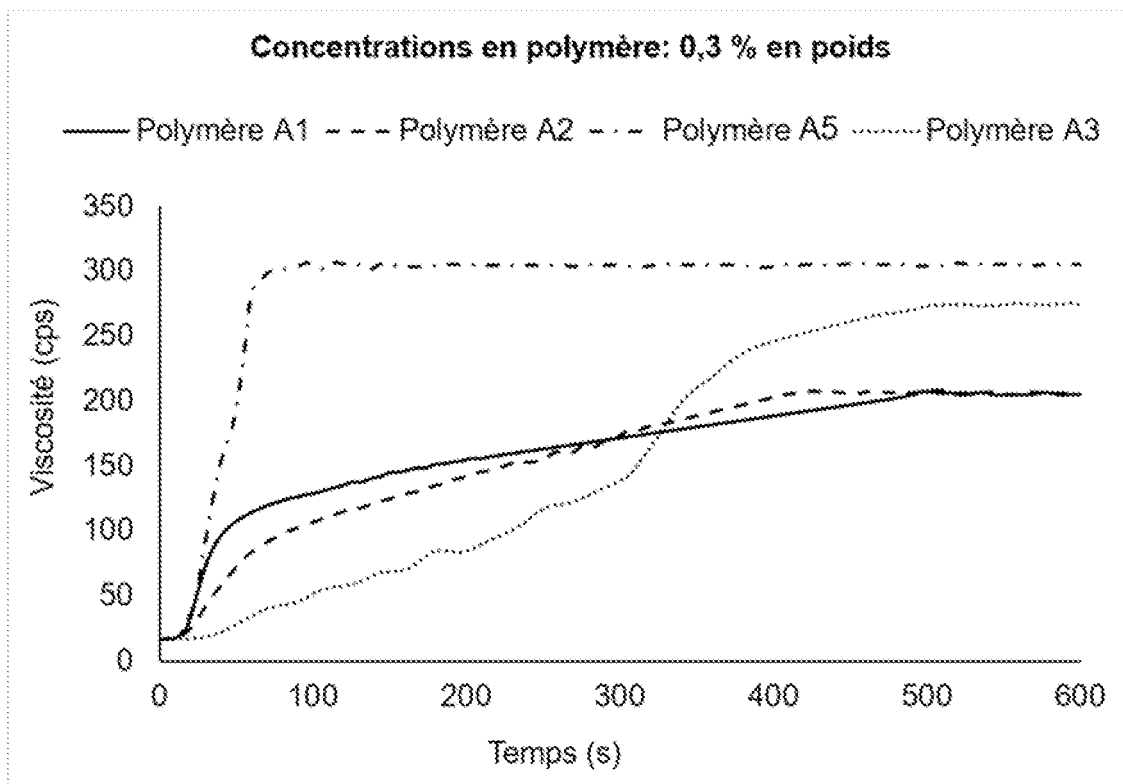
40

45

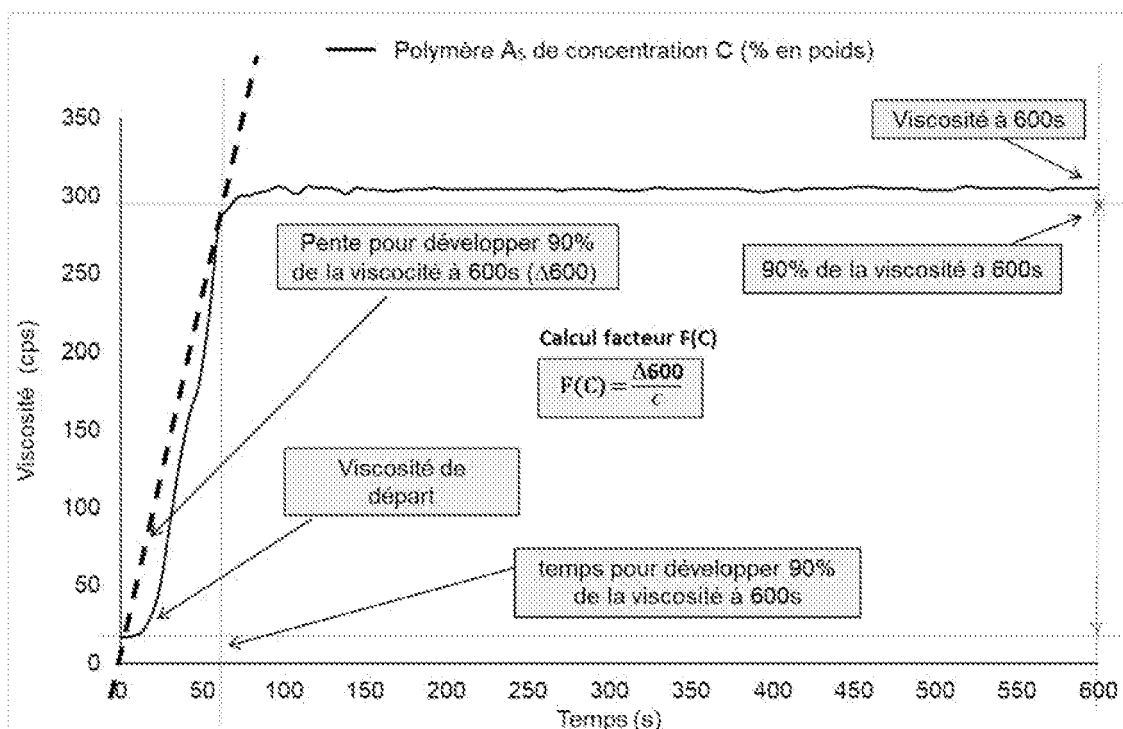
50

55

[Figure 1]



[Figure 2]



**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

*Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.*

**Documents brevets cités dans la description**

- WO 2006071175 A [0011]